

极化聚合物薄膜中二阶非线性系数的测定和稳定性研究

沈玉全 傅兴发 邱 玲 沈继峰

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

王文澄 刘丽英

(复旦大学物理系, 上海 200433)

提 要

详细介绍了极化聚合物薄膜中二阶非线性系数的测定方法, 讨论了在这种体系中进行时间稳定性研究的有关问题. 估计了 DANS 掺杂的这种聚合物中从取向状态到无序分布的表现活化能, 讨论了最优入射角 θ_0 在弛豫过程中的变化幅度与材料的时间稳定性的关系.

关键词 二阶非线性系数, 取向稳定性, 极化聚合物.

1 引 言

在某些重要方面有机非线性光学材料(ONOM)的应用前景具有无机半导体材料无法比拟的优点, ONOM 材料十分容易被制成薄膜, 因而最适合在波导形态的器件结构中使用. 人们预期, 大部分重要的有机材料都将以这种方式被使用.

为了得到具有二阶非线性光学效应的有机材料, 首先要求组成分子是一种电荷不对称分布的、大的 π 电子共轭体系, 因而具有高的分子超极化率 β . 第二要求组成分子以非中心对称取向的方式排列起来, 这样才能使单个分子的超极化率具有加和性, 因而可观察到非零的宏观超极化率 $\chi^{[2]}$. 电晕或电场极化是在聚合物体材料中实现非中心对称排列的最常使用的一种技术. 所谓的极化聚合物就是借这种技术而使微观二阶超极化率成为可加和的宏观二阶极化率的聚合物薄膜材料. 由上述可见, 极化聚合物材料在 ONOM 中占有十分重要的地位.

二阶非线性系数 d_{ij} 的大小和它们的时间稳定性是极化聚合物的最基本最重要的性质. 目前文献上大体采用两种方法来测定或估计极化聚合物的 d 值: 一种是基于 Jerphagnon 和 Kurtz 两人在 1970 年发表的工作, 一般称为 Maker 条纹法^[1]; 另一种方法是把 d_{ij} 看成是分子极化率的包括局部场因子在内的分子整体的热力学平均^[2]. 比较直接的测定方法还是 Maker 条纹法. 在使用这一方法时, 具体的做法也不尽相同, 而且常常缺乏具体的步骤和过程的完整叙述. 另一方面, 极化聚合物的取向稳定性欠佳是影响它们器件化应用的主要问题. 在如何估计时间稳定性的问题上, 也还有一些很重要的问题尚未解决, 如弛豫过程的活化能问题.

本文计算了 4-硝基-4'-N,N-二甲基氨基-二苯乙烯(DANS) 极化聚合物的驰豫过程表观活化能,对类似体系进行人工老化试验,估计室温取向稳定性寿命,并以含有二氰基乙烯基的偶氮化合物支链挂接的甲基丙烯酸酯类的共聚物(CEM-MMA 共聚物)和 DR-1/PMMA 掺杂型极化聚合物为例,详细介绍了用 Maker 条纹法测量和计算极化聚合物 d 系数的方法,并首次利用最优 θ 角概念讨论了它与取向稳定性的关系.

2 实 验

分散红-1(DR-1)是 Aldrich 化学公司的产品,经本实验室提纯,所使用的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)由本实验室自制, $M_n = 100000$. DR-1 在 PMMA 中的浓度为 $2.10 \times 10^{20} \text{ mol/cm}^3$. 4-二氰基乙烯基-4'-(N-甲基,N-羟基乙基)偶氮化合物通过 4-二氰基乙烯基苯胺六氟磷酸重氮盐与(N-甲基,N-羟基乙基)苯胺反应得到,所得产物再与甲基丙烯酸酐反应得到相应的甲基丙烯酸偶氮化合物酯. CEM-MMA 共聚物则是由 10%的甲基丙烯酸偶氮化合物酯和甲基丙烯酸甲酯在甲苯溶剂中充氮封管后于 75°C 由偶氮二异丁腈(AIBN)引发聚合得到. 产物用正庚烷沉淀二次. DR-1 和 CEM-MMA 共聚物的化学结构式如图 1 所示. 样品的环己酮溶液用自旋涂布方法得到厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 的均匀薄膜,经 100°C 在 20 mmHg 的减压条件下蒸去溶剂,然后在 110°C 用 $8 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 电场电晕极化 2 小时,冷至室温后撤去电场.

样品的二阶非线性系数 d_{33} 是在如图 2 所示的实验装置上进行的. 入射光采用 p 偏振的 $1.06 \mu\text{m}$ 基频光,一对格兰棱镜用来调节光强及使入射光成为 p 偏振光, $1/2$ 波片则用于改变入射光的偏振方向,样品转台的角度可调. 出射光经 532 nm 干涉滤光片和隔热玻璃,保证接收到的是倍频信号. 输出信号用光电倍增管接收并由 Boxcar 对信号进行积分和平均,最后用 X-Y 记录仪记录. 实验过程中使用 Z 切石英标准样品作为参照.

人工老化试验是在 100°C 空气气氛的条件下进行的.

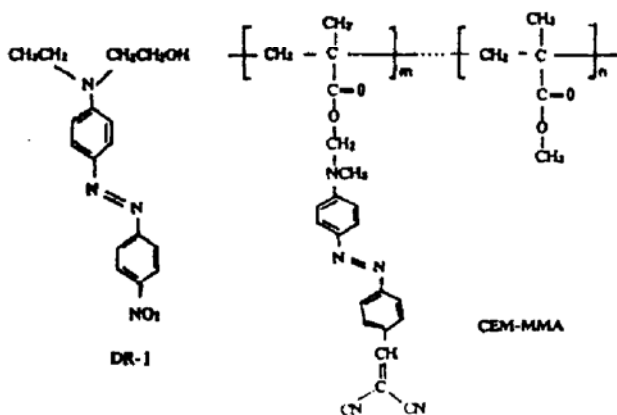


Fig. 1 The chemical structure of DR-1 and CEM-MMA polymer

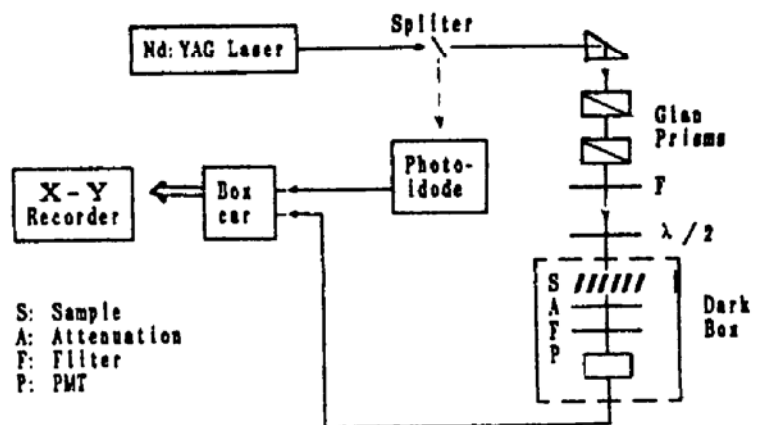


Fig. 2 The experimental setup for determination of second harmonic coefficient d_{33}

3 结果和讨论

3.1 极化聚合物时间稳定性的估计

目前极化聚合物的电光系数已经超过铌酸锂,其应用方面碰到的主要问题是时间稳定性. 一个理想的器件要求材料具有 10 年左右的时间稳定性,与目前能够做到的还有相当距离. 主要的问题是取向了的分子偶极具有无序化的倾向(如图 3 所示),使材料逐渐失去电光活性. 为了考虑从状态 A 到 C 的变化,化学上引入“活化能”的概念. 这种转变过程的快慢,即在不同温

度下的变化速率由阿仑尼乌斯方程式给出:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{2.302R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right] \quad (1)$$

K_1, K_2 是在绝对温度 T_1 和 T_2 下的变化速率, E 就是活化能.

在金属、玻璃、陶瓷以及聚合物体系中, 活化能和阿仑尼乌斯方程广泛地应用在内部摩擦, 介电损失, 核磁共振, 阻抗, 半导体等诸多物理性能的研究, 从 1955 年提出了 WLF 方程以后^[3], 引入了自由体积概念, 聚合物中的自由体积理论有了更多的发展. 实质上, WLF 方程和阿仑尼乌斯方程都可以改写成同一方程, 它们分子起源是一致的^[4].

聚合物本体中由电场极化造成的分子偶极的有序排列状态, 相对于它们的无序状态, 在热力学上具有较高的能量, 但毕竟不同于溶液介质. 在聚合物本体中, 无序化进程将受到聚合物环境的制约, 因而过程需要一定的活化能. 所需活化能的大小将因取向分子偶极与聚合物骨架的连接程度不同而有所差别.

文献上曾提到 DANS 极化聚合物薄膜的无序化过程的活化能为 72 kcal/mol^[5], 但没有报道原始数据或其来源. 这个活化能数值太高, 因而本文重新计算了它的表观活化能, 有关数据列于表 1 中: 表 1 中不同温度下的相对二次谐波产生信号强度即 SHG 数据, 引自文献[6]. 取向分子密度是设总的分子密度为 1×10^{19} molecules/cm³ 并且假定 30% 的分子在极化后发生取向的情况下计算得到的. 表中 T 为绝对温度.

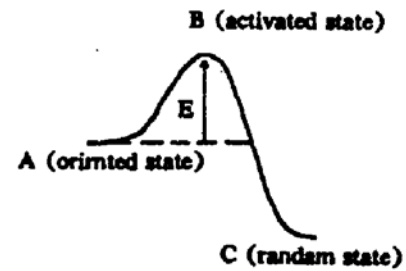


Fig. 3 Potential energy diagram for the relaxation process

Table 1. The estimation of apparant activation energy for randomization process of DANS poled polymer

Temperature (°C)	SHG (Ref. [6])	Density of oriented molecules (mol/l)	Changing rate K (mol/sec)	$1/T$
100	100	4.98×10^{-3}	0	2.68×10^{-3}
125	95	4.73×10^{-3}	1.39×10^{-7}	2.51×10^{-3}
150	91	4.53×10^{-3}	2.50×10^{-7}	2.36×10^{-3}
175	74	3.69×10^{-3}	7.17×10^{-7}	2.23×10^{-3}
200	57	2.84×10^{-3}	1.19×10^{-6}	2.11×10^{-3}
225	33	1.64×10^{-3}	1.86×10^{-6}	2.01×10^{-3}

Table 2. The lifetime estimation of electro-optical effect in poled DANS polymer film

The days in which the sample shows stabilized SHG (100 °C)	The lifetime at room temperature (20 °C) (years)	
	Evaluated according to our E_a	Evaluated according to reported E_a
0.5	0.05	3.44×10^8
1	0.11	6.88×10^8
2	0.22	1.38×10^9
3	0.33	2.06×10^9
4	0.44	2.75×10^9
5	0.54	3.44×10^9
18	1.96	1.24×10^{10}
30	3.26	2.06×10^{10}

以 $\log K$ 对 $1/T$ 作图, 从斜率即可得到 E 值, 本文测的 DANS 极化聚合物的无序化过程的表观活化能是 10.8 kcal/mol. 利用这一活化能数据, 计算了在 100 °C 下人工老化的时间和在室温 (20 °C) 下相应寿命的对应关系, 同时也列出了按文献报道的活化能计算的相应数值, 如表 2 所示. 从表中可以看到, 根据本文的活化能数据, 通过人工老化试验, 可以得到比较合理的关于极化聚合物时间稳定性的信息.

3.2 d_{ijk} 系数的计算和最优入射角概念

d_{ijk} 系数的三个下脚标的物理意义为 i 是所加场的方向, j 是入射光的偏振方向, k 是产生光的偏振方向.

容易理解, $d_{ijk} = d_{ikj}$, 因此可用一个下脚标 l 来替代 j 和 k , 亦即可用 d_{il} 来代替 d_{ijk} 和 d_{ikj} . 设 $i, j, k = 1, 2, 3$, 则相应的约化关系如下:

$$\begin{array}{cccccc}
 & & & (2,3) & (1,3) & (1,2) \\
 (j,k) & = & (1,1) & (2,2) & (3,3) & (3,2) & (3,1) & (2,1) \\
 & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 l & = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6
 \end{array}$$

介质的结构对称性必然要影响到它们的非线性极化率张量的对称性, 这使得某些张量为零, 而另一些张量之间存在着一定关系, 从而大大减少了独立的极化率张量的数目. 对于特定的对称类型的材料, d_{ijk} 独立元的数目是确定的, 例如对于具有 ∞mm 对称性的极化聚合物薄膜, 有 5 个独立元存在:

$$\begin{array}{cccccc}
 d_{311} & d_{322} & d_{131} & d_{232} & d_{333} & \text{其中 } d_{31} = d_{32} = d_{15} = d_{24}, d_{33} = 3d_{31}. \text{ 所以, 极化聚合物薄膜的 } d_{33} \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \text{系数是最大的. } d_{33} \text{ 就是 } d_{zzz}. \text{ 设 } Z \text{ 为极化聚合物薄膜的法线方向,} \\
 d_{31} & d_{32} & d_{15} & d_{24} & d_{33} & \text{则 } d_{33} \text{ 就是偏振方向在 } Z \text{ 方向的二次谐波, 因此二次谐波是沿着}
 \end{array}$$

聚合物平面即是沿着波导面传播的. 测 d_{33} 时, 入射光用 p 偏振光, 它与 Z 轴的夹角为 θ , 则入射光偏振与 Z 轴(法线)的夹角为 $90^\circ - \theta$, 设分子偶极距的理想取向与法线一致(见图 3). 测定时, 调节 θ 角度即得最优入射角 θ_m , 以获得最强的二次谐波透过功率.

根据 Jerphagnon 和 Kurtz 的分析, 二次谐波功率 $p_{2\omega}^*$ 可以写成:

$$p_{2\omega}^* = \frac{512 \pi^2}{c\omega^2} d^2 \left[\frac{1}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right]^2 P_\omega^2 t_\omega^4 T_{2\omega}^2 R(\theta) P(\theta)^2 \beta(\theta) \sin^2 \psi \quad (2)$$

其中 c 为光速, ω 为高斯光束的光斑半径, d 为所要测定的非线性系数, n_ω 和 $n_{2\omega}$ 分别为在基频光和二次谐波波长下材料的折射率, P_ω 为基频光的功率, t_ω 和 $T_{2\omega}$ 为透射因子, $R(\theta)$ 和 $\beta(\theta)$ 分别为多重全反射因子和光斑大小的校正因子, 当采用 p 偏振光入射时, 其计算方法为:

$$\left. \begin{array}{l}
 \sin \theta'_\omega = \frac{\sin \theta}{n_\omega}, \quad \sin \theta'_{2\omega} = \frac{\sin \theta}{n_{2\omega}}, \quad t_\omega = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta + \cos \theta'_\omega} \\
 T_{2\omega} = 2n_{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} \times \frac{(n_\omega \cos \theta + \cos \theta'_\omega)(n_{2\omega} \cos \theta'_\omega + n_\omega \cos \theta'_{2\omega})}{(n_\omega \cos \theta + \cos \theta'_\omega)^3}
 \end{array} \right\} (3)$$

$$R(\theta) = 1 + [(n_2 - 1)/(n_2 + 1)]^4, \quad \beta(\theta) = \exp[-(L^2/\omega^2) \cos^2 \theta (\tan \theta'_\omega - \tan \theta'_{2\omega})^2]$$

对于 d_{33} 和 d_{31} 来说, 投影因子 $P(\theta) \approx 1$.

(2) 式中的 $\sin^2 \psi$ 是一项决定二次谐波条纹极大与极小的角位置因子, 它与材料的厚度 l 和材料的相干长度 l_c 的关系是:

$$\sin^2 \psi = \sin^2 \left[\frac{1}{2} \pi \frac{l}{l_c(\theta)} \right] \quad (4)$$

另一方面, 根据下面的一些变换, (2) 式可以进行改写:

$$\left(\frac{1}{n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2}\right) = \left[\frac{1}{(n_{\omega} - n_{2\omega})(n_{\omega} + n_{2\omega})}\right]^2 = \frac{16l_c^2}{\lambda^2(n_{\omega} + n_{2\omega})^2} = \frac{4l_c^2}{\lambda^2\bar{n}^2} \quad (5)$$

在(5)式中,相干长度 l_c 由(6)式定义:

$$l_c = 1/4(n_2 - n_1) \quad (6)$$

当相干长度 l_c 大于薄膜厚度 L 时,(2) 式中的 $\sin^2 \psi(\theta)$ 项可以展开成^[7]:

$$\sin^2 \psi(\theta) = \left[\frac{\pi}{2} \frac{L}{l_c} \frac{\bar{n}}{(N^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}\right]^2, \quad (7)$$

$$N^2 = \bar{n}^2 + [(n_{\omega} - n_{2\omega})/2]^2, \quad (8)$$

将(7)式和(8)式代入(2)式得:

$$p_{2\omega}^* = \frac{512 \pi^4}{c\omega^2} d^2 \frac{L^2}{\lambda^2} \frac{1}{N^2 - \sin^2 \theta} P\omega^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega} R(\theta) P(\theta)^2 \beta(\theta) \quad (9)$$

用作参考的石英样品通常采用垂直入射,其二次谐波透射功率($p_{2\omega}^*$)_Q 为:

$$(p_{2\omega}^*)_Q = \frac{512 \pi^2}{c\omega^2} d_Q^2 \frac{16}{(n_{\omega} + 1)^3 (n_{2\omega} + 1)^3} \times R(0)P(0)^2 \frac{n_{2\omega}}{n_{\omega} + n_{2\omega}} \left(\frac{1}{n_{\omega} - n_{2\omega}}\right)^2 P_{\omega}^2 \quad (10)$$

如果用 ($p_{2\omega}^*$)_Q 来除 $p_{2\omega}^*$,则样品和石英的二次谐波透射功率之比 α 是一个实验可测定的值

$$\frac{p_{2\omega}^*}{(p_{2\omega}^*)_Q} = \frac{A}{B} = \alpha \quad (11)$$

忽略 $P(0)$ 和 $R(0)$ 项对 β 值的影响并且取石英的 $n_{\omega} = 1.53413$, $n_{2\omega} = 1.54702$ 以及 $d_Q = 1.10 \times 10^{-9}$ esu,计算得到 B 值为 4.35×10^{-16} esu. 根据(16)式得到计算 d_{33} 系数的式(16):

$$d = 1.50 \times 10^{-8} \sqrt{c \frac{\lambda^2}{L^2} \cdot \frac{(N^2 - \sin^2 \theta)}{(t_{\omega}^4 T_{2\omega} R(\theta) B(\theta))}} \quad (12)$$

3.3 极化聚合物中 d_{33} 系数的测定

测定 d 系数时入射光与样品的几何关系如图 4 所示. 为了研究材料的取向稳定性,本文进行了在高温(100℃)条件下的人工老化试验并与 DR-1/PMMA 掺杂型极化聚合物的情况作了比较. 在人工老化前后测定了样品的 d 系数,有关的结果如表 3 和表 4 所示:

Air organic layer Air

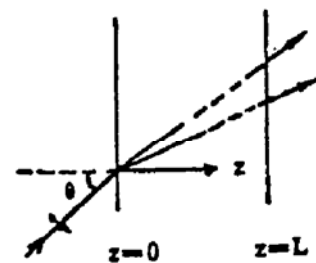


Fig. 4 Propagation of the fundamental and second harmonic waves

Table 3. The determination of d_{33} in poled polymer films

Sample	The α value in equation (15)	optimum incidence angle θ_m	Transmission factor t_{ω}^4	d_{33} value (esu)
DR-1/PMMA	0.62	69.7°	7.68×10^{-2}	8.32×10^{-9}
CEM-MMA polymer	0.167	83.7°	3.23×10^{-3}	1.86×10^{-8}

Table 4. The variation of d_{33} and θ_m during accelerated artificial aging process (at 100℃)

Sample	CEM-MMA		DR-1/PMMA		
	θ_m (°)	d_{33}	θ_m (°)	d_{33}	
The hours after poling	0	83.7	1.86 $\times 10^{-8}$	69.7	8.32 $\times 10^{-9}$
	24	83	2.34 $\times 10^{-9}$		
	48	83	3.86 $\times 10^{-9}$	58.7	3.70 $\times 10^{-10}$

文献报道的 DR-1/PMMA 极化聚合物薄膜的 d_{33} 值为 6×10^{-9} esu^[5], 与本文测得的数值比较接近. 当然实际测得的 d_{33} 值不仅与材料的二阶分子超极化率 β 有关, 而且还受到极化电场等非物质本性因素的影响, 在掺杂型材料中还与掺杂浓度有关. 另外, CEM-MMA 共聚物的 d_{33} 值是 DR-1/PMMA 的 2.24 倍, 从它们的分子结构方面考虑, 这是在预期之中的.

如前所述, 我们把对应于表现最强二次谐波功率的入射角 θ 叫做最优入射角, 记做 θ_m . 样品的厚度和相干长度会影响 θ_m 的位置. 此外, 初步的研究结果似乎说明: 材料的取向稳定性还可能在 θ_m 上有所反映. 表 3 中的数据表明: DR-1/PMMA 和 CEM-MMA 共聚物的透射因子项 t_m^4 有相当悬殊的差别. 如(4)式所示, t_m^4 是最优入射角 θ 的函数, 随着 θ 值的增大, t_m^4 减小. 由(15)式可以看出: t_m^4 的平方根与 d 系数呈反比关系, 所以 d 系数将随着最优 θ_m 角的增大而增大. t_m^4 项的明显差别表明最优 θ 角对 d 系数的重要贡献. 因此, 材料的最优 θ 角是一项值得重视的、与 d 系数大小密切有关的关于材料的新的重要性能. 与其说它是材料分子偶极对电场取向响应能力的反映, 不如说是分子保持电场诱导的取向状态能力的反映, 所以它是不同于由 π -电子离域化程度决定的分子二阶极化率 β 的另一个表征材料保持极化状态能力的物理量. 支链挂接的 CEM-MMA 极化聚合物的最优入射角 θ 明显大于 DR-1/PMMA 掺杂型极化聚合物的测量结果, 似乎证明了上面的分析.

表 4 的数据进一步证实了关于最优 θ 角的变化与材料的取向稳定性相关的看法. CEM-MMA 极化聚合物在极化前即具有较大的 θ 角, 在高温老化 48 小时后, θ 角基本没有变化, 但 DR-1/PMMA 极化聚合物却有比较明显的变化.

综上所述, 在极化聚合物特别是极化聚合物的时间稳定性的研究工作中, 本工作的主要结果可以归纳为下述几个方面:

1. 计算了极化聚合物薄膜中取向弛豫过程的表现活化能, 为运用人工老化方法估计材料的时间稳定性提供了必要的数据;
2. 详细介绍了在极化聚合物薄膜中运用 Maker 条纹法计算二阶非线性系数 d_{33} 的方法依据, 提出了容易为化学工作者使用的计算 d_{33} 系数的数学表达式;
3. 讨论了最优 θ 角与材料取向稳定性的联系;
4. 对 CEM-MMA 和 DR-1/PMMA 极化聚合物的 d 系数和时间稳定性作了比较和讨论.

本工作是在国家 863 计划专家委员会和功能材料专家组的关怀和支持下进行的, 作者们顺致谢意. 同时感谢复旦大学物理系马世洪同志在测定工作中的协助.

参 考 文 献

- [1] J. Jerphaghon, S. K. Kurtz, A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. *Appl. Phys.*, 1970, 41(4): 1667
- [2] C. S. Willand, D. J. Williams, Nonlinear optical properties of polymeric materials. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, 91: 1304~1310
- [3] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. A. C. S.*, 1955, 77: 3071
- [4] J. P. Ibar, Activation energy and free volume in materials physics; A new analysis of the apparent conflict. *J. Macromol. Sci. Phys. B1*, 1979, 8(1): 61~68
- [5] G. R. Mohlmann, W. H. G. Horsthuis, Optically nonlinear polymeric switches and modulators. *Proc. SPIE*, 1990, 1337: 215

- [6] J. J. Kester, Novel epoxy polymeric nonlinear optical materials. *EP* 0430, 142, A2
- [7] K. D. singer, J. E. Shon, S. L. Lanlana, Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49(5) : 248

Evaluation of the second harmonic coefficient and stability investigation in poled polymer films

Shen Yuquan Fu Xingfa Chiu Ling Shen Jifeng

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia sinica, Beijing 100101*)

Wang Wencheng Liu Liying

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 23 February 1993; revised 11 May 1993)

Abstract

A detailed procedure for evaluation of second harmonic coefficient d_{33} in poled polymer films was given and temporal stability investigation in such system was discussed. The apparent energy of activation for relaxation from oriented to random state in DANS doped polymer was estimated. A concept of optimum incidence angle θ_m was introduced and the possible connection between the magnitude variation in θ_m during the relaxation process and the temporal stability is also discussed.

Key words second harmonic coefficient d_{33} , temporal stability, poled polymer film.